

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 04 FEB 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 61 190.4

Anmeldetag: 20. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verwendung von Copolymerisaten als Hilfsmittel für die Textilfärberei

IPC: D 06 P 1/52

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Hiebinger

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Verwendung von Copolymerisaten als Hilfsmittel für die Textilfärberei

~~Beschreibung~~

5 Die vorliegende Erfindung die Verwendung von Copolymerisaten, die mindestens 2 monoethyle-
nisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthalten, wobei B1 und B2 jeweils
mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, als Hilfsmittel für die Textilfärberei.

10 In der modernen Textilfärberei werden üblicherweise neben Farbmitteln auch Hilfsmittel für die
Textilfärberei verwendet. Gewünschte Effekte von Hilfsmitteln für die Textilfärberei sind bei-
spielsweise die Entfernung unerwünschter Färbungen. Andere Hilfsmittel für die Textilfärberei
sorgen unter anderem für besonders gute und gleichmäßige Färbung und/oder eine gute Aus-
zehrung der Farbmittel.

15 Besondere Beispiele für Hilfsmittel für die Textilfärberei sind dem Fachmann als Egalisiermittel
bekannt. Andere besondere Beispiele für Hilfsmittel für die Textilfärberei sind dem Fachmann
als Abziehmittel bekannt.

20 Textilien – beispielsweise natürliche und synthetische Textilien – sind häufig nicht absolut ho-
mogen in ihrer Zusammensetzung, sondern besitzen über die Länge der Fäden unterschiedliche
Zusammensetzung oder Dicke. Das kann zur Folge haben, dass nach der Fär-
bung stärker und schwächer gefärbte Stellen aufweist, was im Allgemeinen unerwünscht ist. Zur
Erzielung einer gleichmäßigen Färbung verwendet man beispielsweise Egalisiermittel. Darunter
werden solche Mittel verstanden, die eine gleichmäßige Färbung über die Fläche des zu färben-
25 den Textils und speziell über die Länge des Fadens verteilt hervorrufen. Aus dem Stand der
Technik sind Ölsulfonate, Fettalkoholsulfonate, Fettsäure-Kondensationsprodukte, Alkyl- und
Alkylarylpolyglykolether als Egalisiermittel bekannt.

30 Weiterhin beeinflussen Egalisiermittel das Färbeverhalten der Farbstoffe, insbesondere das
Aufziehverhalten. Sehr faseraffine Farbstoffe sollen länger in der Flotte zurückgehalten werden
und leichter auf der Faser migrieren. Es ist erwünscht, dass Egalisiermittel dadurch zu gleich-
mäßigeren („egaleren“) Färbungen führen.

35 Bekannt sind bisher Egalisiermittel auf Basis von Polyvinylpyrrolidon, s. Ullmann's Encyclopedia
of Industrial Chemistry (5. Auflage) Band A26, Seite 291, linke Spalte. Weitere handelsübliche
Egalisiermittel sind Kondensate aus Adipinsäure und Aminen wie beispielsweise
 $H_2N-CH_2CH_2-NH-(CH_2)_3-NH_2$ oder $H_2N-CH_2CH_2-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2CH_2-NH_2$. Die anwendungs-
technischen Eigenschaften derartiger herkömmlicher Egalisiermittel, beispielsweise als Egal-
40 siermittel für die Egalisierung von Küpen-, Direkt-, Reaktiv- oder Schwefelfarbstoffen, lassen
sich jedoch noch verbessern.

Unter Abziehmitteln versteht man im Allgemeinen solche Mittel, die sich zur Beseitigung von beispielsweise Färbungen, Bedruckungen und Imprägnierungen durch Wiederablösen, Verändern oder Zerstören eines Farbstoffs eignen. Ein besonders wichtiges Einsatzgebiet für Abziehmittel ist die Reparatur von Fehlfärbungen. Dabei wird Farbstoff auf Fehlfärbungen aufgehellt, damit die Fehlfärbung neu überfärbt werden kann.

5

Abziehmittel sind auch als Komponente von Ätzdruckpasten bekannt. Diese werden zur Entfernung bestimmter Farben im Ätzdruck verwendet. Im Ätzdruck wird eine Farbe in der Regel vollflächig gedruckt. Danach wird mit einer nachfolgenden Farbe überdruckt. Die nachfolgende

10 Farbe wird dann mit Hilfe einer Ätzdruckpaste stellenweise wieder entfernt.

Bisher bekannte Abziehmittel lassen sich jedoch in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften noch verbessern.

15

Demgemäß wurde die eingangs definierten Hilfsmittel für die Textilfärberei gefunden.

Unter Textil bzw. Textilien sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Textilfasern, textile Halb- und Fertigfabrikate und daraus hergestellte Fertigwaren zu verstehen, die neben Textilien für die Bekleidungsindustrie beispielsweise auch Teppiche und andere Heimtextilien sowie technischen

20

Zwecken dienende textile Gebilde umfassen. Dazu gehören auch ungeformte Gebilde wie beispielsweise Flocken, linienförmige Gebilde wie Bindfäden, Fäden, Garne, Leinen, Schnüre, Seile, Zwirne sowie Körpergebilde wie beispielsweise Filze, Gewebe, Vliesstoffe und Watten. Die Textilien können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise Baumwolle, Wolle oder Flachs, oder synthetisch, beispielsweise Polyamid.

25

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind in den erfindungsgemäßen Hilfsmitteln für die Textilfärberei verwendeten Copolymerisate, die im Folgenden auch als erfindungsgemäß verwendete Copolymerisate bezeichnet werden, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthalten, die

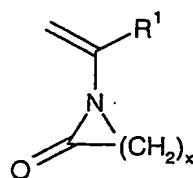
30

jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Copolymeren kann es sich um statistische Copolymeren, Blockcopolymere oder Ppropfpolymerisate handeln.

35

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate als Monomer B1 vorzugsweise mindestens ein cyclisches Amid der allgemeinen Formel I



einpolymerisiert, wobei in Formel I die Variablen folgende Bedeutung haben:

x ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6

5

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

10

Im einzelnen seien als einpolymerisiertes Monomer B1 beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl- δ -valerolactam und N-Vinyl- ϵ -caprolactam genannt, wobei N-Vinylpyrrolidon bevorzugt ist.

15

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Copolymeren mindestens ein Monomer B2 einpolymerisiert, das einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, ausgewählt aus der Gruppe der Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine, Chinoline, Isochinoline, Purine, Pyrazole, Imidazole, Triazole, Tetrazole, Indolizine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Indole, Isoindole, Oxazole, Oxazolidone, Oxazolidine, Morpholine, Piperazine, Piperidine, Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Indoxyle, Isatine, Dioxindole und Hydanthoine und deren Derivaten; z.B. Barbitursäure und Uracil und deren Derivate, enthält.

20

Bevorzugte Heterocyclen sind dabei Imidazole, Pyridine und Pyridin-N-oxide, wobei Imidazole besonders bevorzugt sind.

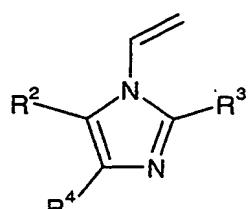
25

Beispiele für besonders geeignete Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole, Alkylvinylimidazole, insbesondere Methylvinylimidazole wie 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-Vinylimidazol-N-oxid, 2- und 4-Vinylpyridine, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische Derivate und Quaternisierungsprodukte dieser Monomere.

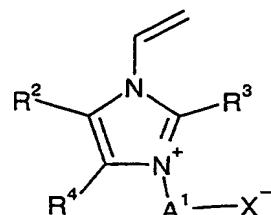
30

Ganz besonders bevorzugte einpolymerisierte Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel II a, betainische N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel II b, 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II c und II d sowie betainische 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II e und II f

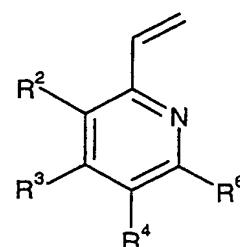
4



II a



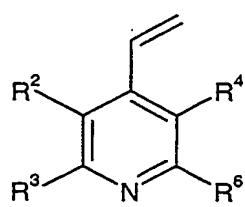
II b



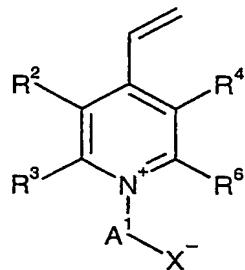
II c

in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

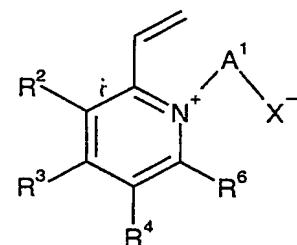
5 R^2, R^3, R^4, R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff;



II d



II e



II f

A¹

10 10 C₁-C₂₀-Alkylen, beispielsweise -CH₂-, -CH(CH₃)-, -(CH₂)₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylen; insbesondere -CH₂-, -(CH₂)₂- oder -(CH₂)₃-.

X⁻

-SO₃⁻, -OSO₃⁻, -COO⁻, -OPO(OH)O⁻, -OPO(OR⁵)O⁻ oder -PO(OH)O⁻;

15 R⁵

C₁-C₂₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethyl-propyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

Beispiele für insbesondere bevorzugte betainische einpolymerisierte Monomere B2 sind Monomere der Formeln II b, II e und II f, in denen die Gruppierung $A^1 - X^-$ für $-\text{CH}_2\text{COO}^-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^-$ oder $(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ steht und die übrigen Variablen jeweils für Wasserstoff.

5 Es eignen sich auch Vinylimidazole und Vinylpyridine als einpolymerisierte Monomere B2, die vor oder nach der Polymerisation quaternisiert wurden.

Die Quaternisierung kann insbesondere mit Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogeniden, die in der Regel 1 bis 24 C-Atome im Alkylrest aufweisen, oder Dialkylsulfaten, die im allgemeinen Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen enthalten, vorgenommen werden. Beispiele für geeignete Alkylierungsmittel aus diesen Gruppen sind Methylchlorid, Methylbromid, Methyliodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid und Laurylchlorid sowie Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Weitere geeignete Alkylierungsmittel sind z.B.: Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid; Chloressigsäure; Fluorschwefelsäuremethylester; Diazo-methan; Oxoniumverbindungen, wie Trimethyloxoniumtetrafluoroborat; Alkylenoxide, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Glycidol, die in Gegenwart von Säuren zum Einsatz kommen; kationische Epichlorhydrine. Bevorzugte Quaternisierungsmittel sind Methylchlorid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

10 15 20 25

Beispiele für besonders geeignete einpolymerisierte quaternisierte Monomere B2 sind 1-Methyl-3-vinylimidazoliummethosulfat und -methoclorid.

Das Gewichtsverhältnis der einpolymerisierten Monomere B1 und B2 beträgt in der Regel 99:1 bis 1:99, bevorzugt 90:10 bis 30:70, besonders bevorzugt 90:10 bis 50:50, ganz besonders bevorzugt 80:20 bis 50:50 und insbesondere 80:20 bis 60:40.

Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerivate können ein oder mehrere weitere Monomere B3 einpolymerisiert enthalten, beispielsweise carboxylgruppenhaltige monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren und deren Derivate wie Salze, Ester, Amide und Anhydride. Beispielhaft seien genannt:

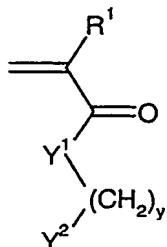
30

Säuren und ihre Salze wie beispielsweise (Meth)-acrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und die jeweiligen Alkali- oder Ammoniumsalze;

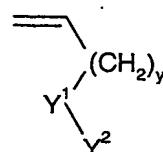
Anhydride wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid;

35 Ester wie beispielsweise (Meth)-acrylsäuremethylester, (Meth)-acrylsäureethylester, (Meth)-acrylsäure-n-butylester, Dimethylmaleat, Diethylmaleat, Dimethylfumarat, Diethylfumarat, Di-n-butylfumarat,

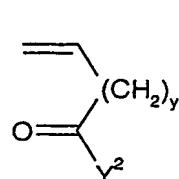
Weitere Beispiele für B3 sind Vinylacetat und Vinylpropionat sowie ethylenisch ungesättigte Verbindungen der allgemeinen Formel III a bis III d,



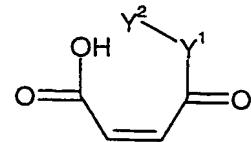
III a



III b



III c



III d

5 wobei die Formeln wie folgt definiert sind:

R¹ ist wie oben definiert,

Y¹ ist gewählt aus Sauerstoff oder NH,

y ist eine ganze Zahl, gewählt aus 1 oder 0,

10 Y² [A²-O]_s-[A³-O]_u-[A⁴-O]_v-R⁸

A² bis A⁴ gleich oder verschieden und unabhängig voneinander, -(CH₂)₂-; -(CH₂)₃-; -(CH₂)₄-; -CH₂-CH(CH₃)-; -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-; -CH₂-CHOR¹⁰-CH₂-;

15 R⁸ Wasserstoff, Amino-C₁-C₆-alkyl, wobei es sich um eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe handeln kann, beispielsweise CH₂-NH₂, -(CH₂)₂-NH₂, -CH₂-CH(CH₃)-NH₂, -CH₂-NHCH₃, -CH₂-N(CH₃)₂, -N(CH₃)₂, -NHCH₃, -N(C₂H₅)₂; C₁-C₂₄-Alkyl; R⁹-CO-, R⁹-NH-CO-;

20 R⁹ C₁-C₂₄-Alkyl;

R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁹-CO-;

s ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 500;

25

u gleich oder verschieden und ganze Zahlen im Bereich von jeweils 1 bis 5000;

v gleich oder verschieden und ganze Zahlen im Bereich von jeweils 0 bis 5000;

30

w gleich oder verschieden und ganze Zahlen im Bereich von jeweils 0 bis 5000.

Die C₁-C₂₄-Alkylreste in Formel III a bis III d können verzweigte oder unverzweigte C₁-C₂₄-Alkylreste sein, wobei C₁-C₁₂-Alkylreste bevorzugt und C₁-C₆-Alkylreste besonders bevorzugt sind.

Als Beispiele seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl und n-Eicosyl genannt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate ist an sich bekannt und beispielsweise in WO 94/26796 beschrieben.

15 In einer speziellen Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass man als Copolymer im erfindungsgemäßen Verfahren ein oder mehrere Ppropfpolymerisate einsetzt.

20 Bevorzugt verwendeten Ppropfpolymerisate sind beispielsweise solche, die neben den Monomeren B1 und B2 auch solche Comonomere B3 einpolymerisiert enthalten, die den Formeln III a bis III d entsprechen.

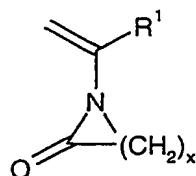
In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man solche Ppropfpolymerisate, welche aufgebaut sind aus

25 einer polymeren Ppropfgrundlage A, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und

30 polymeren Seitenketten B, gebildet aus Copolymeren von mindestens zwei monoethylenisch ungesättigten Monomeren B1 und B2, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, und optional weiteren Comonomeren B3.

Die in der im Folgenden beschriebenen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Ppropfpolymerisate, die kammartig aufgebaut sein können, können durch ihr Verhältnis von Seitenketten B zu polymerer Ppropfgrundlage A charakterisiert werden. Der Anteil der Seitenketten B an den Ppropfpolymerisaten ist vorteilhaft größer als 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-Ppropfpolymerisat. Erst dann ist die Seitenkettendichte und -länge groß genug. Bevorzugt beträgt der Anteil 55 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 90 Gew.-%.

Die Seitenketten B der Ppropfpolymerisate enthalten als Monomer B1 vorzugsweise mindestens ein cyclisches Amid der allgemeinen Formel I



5 einpolymerisiert, wobei in Formel I die Variablen wie oben definiert sind.

Im einzelnen seien als einpolymerisiertes Monomer B1 beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl- δ -valerolactam und N-Vinyl- ϵ -caprolactam genannt, wobei N-Vinylpyrrolidon bevorzugt ist.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Seitenketten B vorzugsweise mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer B2 einpolymerisiert, das einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, ausgewählt aus der Gruppe der Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine, Cholinoline, Isochinoline, Purine, Pyrazole, Imidazole, Triazole, Tetrazole, Indolizine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Indole, Isoindole, Oxazole, Oxazolidone, Oxazolidine, Morpholine, Piperazine, 15 Piperidine, Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Indoxyle, Isatine, Dioxindoje und Hydanthroine und deren Derivaten, z.B. Barbitursäure und Uracil und deren Derivate, enthält.

Bevorzugte Heterocyclen sind dabei Imidazole, Pyridine und Pyridin-N-oxide, wobei Imidazole besonders bevorzugt sind.

20 Beispiele für besonders geeignete Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole, Alkylvinylimidazole, insbesondere Methylvinylimidazole wie 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-Vinylimidazol-N-oxid, 2- und 4-Vinylpyridine, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische Derivate und Quaternisierungsprodukte dieser Monomere.

25 Ganz besonders bevorzugte einpolymerisierte Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel II a, betainische N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel II b, 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II c und II d sowie betainische 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II e und II f.

30 Beispiele für ganz besonders bevorzugte betainische einpolymerisierte Monomere B2 sind Monomere der Formeln II b, II e und II f, in denen die Gruppierung $A^1 - X^-$ für $-\text{CH}_2\text{-COO}^-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-SO}_3^-$ oder $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3^-$ steht und die übrigen Variablen jeweils für Wasserstoff.

Es eignen sich auch Vinylimidazole und Vinylpyridine als einpolymerisierte Monomere B2, die vor oder nach der Polymerisation quaternisiert wurden.

Die Quaternisierung kann insbesondere wie oben beschrieben vorgenommen werden.

5

Beispiele für besonders geeignete einpolymerisierte quaternisierte Monomere B2 sind 1-Methyl-3-vinylimidazoliummethosulfat und -methochlorid.

Das Gewichtsverhältnis der einpolymerisierten Monomere B1 und B2 beträgt in der Regel 99:1

10 bis 1:99, bevorzugt 90:10 bis 30:70, besonders bevorzugt 90:10 bis 50:50, ganz besonders bevorzugt 80:20 bis 50:50 und insbesondere 80:20 bis 60:40.

15

Die erfindungsgemäß verwendeten Ppropfpolymerate können ein oder mehrere weitere Monomere B3 in den Seitenketten einpolymerisiert enthalten, z.B. carboxylgruppenhaltige monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise C₂-C₁₀-ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren und deren Derivate wie Salze, Ester, Anhydride und die wie oben stehend definiert sind.

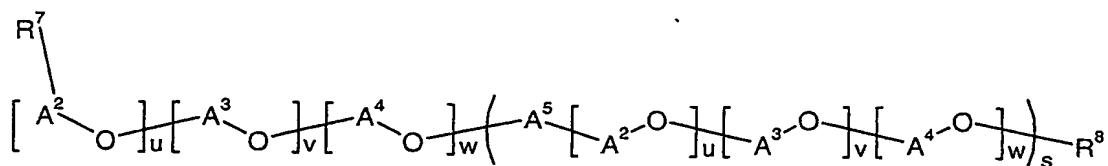
20

Die polymere Ppropfgrundlage A der erfindungsgemäß verwendeten Ppropfpolymerate ist bevorzugt ein Polyether. Der Begriff "polymer" soll dabei auch oligomere Verbindungen mit umfassen.

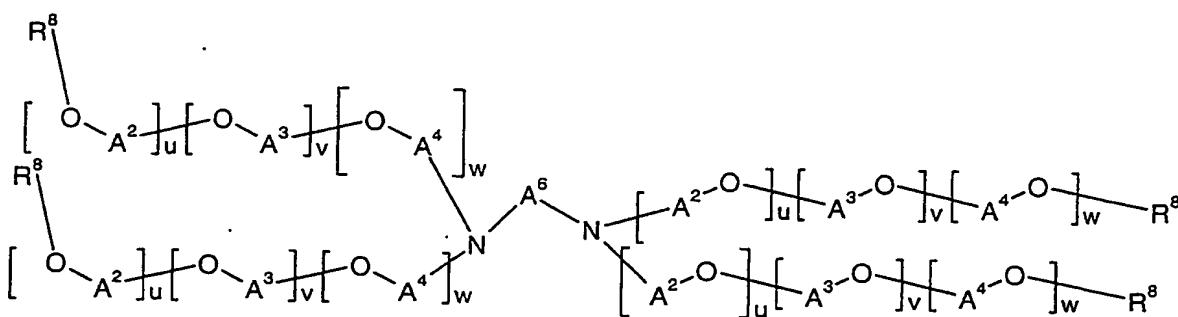
Besonders bevorzugte polymere Ppropfgrundlagen A haben ein mittleres Molekulargewicht M_n von mindestens 300 g.

25

Besonders bevorzugte polymere Ppropfgrundlagen A weisen die allgemeine Formel IV a



IV a



IV b

auf oder IV b

auf, in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

5

R^7 Hydroxy, Amino, C_1 - C_{24} -Alkoxy wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxyl, iso-Pentoxyl, n-Hexoxy iso-Hexoxy, R^9 -COO-, R^9 -NH-COO-, Polyalkoholrest wie beispielsweise Glycerinyl;

10

A^2 bis A^4 gleich oder verschieden und jeweils $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-$, $-CH_2-CHOR^{10}-CH_2-$;

15

R^8 Wasserstoff, Amino- C_1 - C_6 -alkyl, wobei es sich um eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe handeln kann, beispielsweise CH_2-NH_2 , $-(CH_2)_2-NH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$, $-CH_2-NHCH_3$, $-CH_2-N(CH_3)_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHCH_3$, $-N(C_2H_5)_2$; C_1 - C_{24} -Alkyl; R^9 -CO-, R^9 -NH-CO-;

20

A^5 $-CO-O-$, $-CO-B-CO-O-$, $-CO-NH-B-NH-CO-O-$;

A^6 C_1 - C_{20} -Alkylen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 10 Sauerstoffatome als Etherfunktionen unterbrochen sein kann;

25

B $-(CH_2)_n$, Arylen, beispielsweise para-Phenylen, meta-Phenylen, ortho-Phenylen, 1,8-Naphthylen, 2,7-Naphthylen, substituiert oder unsubstituiert;

n 1 oder, wenn R^7 einen Polyalkoholrest bedeutet, 1 bis 8;

t ganze Zahlen im Bereich von 1 bis 12;

und die übrigen Variablen wie oben stehend definiert sind.

5

Bei polymere Ppropfgrundlagen A der Formel IV a handelt es sich vorzugsweise um Polyether aus der Gruppe der Polyalkylenoxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxiden, Polytetrahydrofuran sowie Polyglycerin. Je nach Art der Monomerbausteine ergeben sich Polymerisate mit folgenden Struktureinheiten:

10

$-(CH_2)_2-O-$, $-(CH_2)_3-O-$, $-(CH_2)_4-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-O-$,
 $-CH_2-CHOR^8-CH_2-O-$

15

Geeignet sind sowohl Homopolymerisate als auch Copolymerisate, wobei es sich bei den Copolymerisaten um statistische Copolymerisate oder um Blockcopolymerisate handeln kann.

20

Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Alkylenoxiden oder Glycerin hergestellten Polyether sowie die sekundären OH-Gruppen von Polyglycerin können frei vorliegen oder auch mit C₁-C₂₄-Alkoholen verethert, mit C₁-C₂₄-Carbonsäuren verestert oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt sein. Für diesen Zweck geeignete Alkohole sind z.B.: primäre aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol, primäre aromatische Alkohole, wie Phenol, Isopropylphenol, tert.-Butylphenol, Octylphenol, Nonylphenol und Naphthol, sekundäre aliphatische Alkohole, wie Isopropanol, tertiäre aliphatische Alkohole, wie tert.-Butanol und mehrwertige Alkohole, z.B. Diole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol und Butandiol, und Triole, wie Glycerin und Trimethylolpropan. Die Hydroxylgruppen können jedoch auch durch reduktive Aminierung mit Wasserstoff-Ammoniak-Gemischen unter Druck gegen primäre Aminogruppen ausgetauscht oder durch Cyanethylierung mit Acrylnitril und Hydrierung in Aminopropylendgruppen umgewandelt sein. Die Umwandlung der Hydroxyl-Endgruppen kann dabei nicht nur nachträglich durch Umsetzung mit Alkoholen oder mit Alkalimetallaugen, Aminen und Hydroxylaminen erfolgen, sondern diese Verbindungen können wie Lewis-Säuren, z.B. Bortrifluorid, auch zu Beginn der Polymerisation als Starter verwendet werden. Schließlich können die Hydroxyl-Endgruppen auch durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln, wie Dimethylsulfat, verethert werden.

25

Die C₁-C₂₄-Alkylreste in Formel IV a und IV b können verzweigte oder unverzweigte C₁-C₂₄-Alkylreste sein, wobei C₁-C₁₂-Alkylreste bevorzugt und C₁-C₆-Alkylreste besonders bevorzugt sind.

Als Beispiele seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethyl-

30

35

12

propyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Tri-

5 methylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Penta-

decyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl und n-Eicosyl genannt.

Das mittlere Molekulargewicht M_n der Polyether der allgemeinen Formel IV a beträgt mindestens 300 g/mol und ist in der Regel \leq 100.000 g/mol. Es beträgt bevorzugt 500 g/mol bis

10 50.000 g/mol, besonders bevorzugt bis 10.000/mol g und ganz besonders bevorzugt bis 2000 g/mol. Die Polydispersität der Polyether der allgemeinen Formel IV a ist in den meisten Fällen gering, beispielsweise im Bereich von 1,1 bis 1,8.

15 Man kann Homo- und Copolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Isobutylenoxid, die linear oder verzweigt sein können, als polymere Ppropfgrundlage A verwenden. Der Begriff Homopolymerisate umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch solche Polymerisate, die außer der polymerisierten Alkylenoxideinheit noch die reaktiven Moleküle enthalten, die zur Initiierung der Polymerisation der cyclischen Ether bzw. zur Endgruppenverschließung des Polymerisats verwendet wurden.

20 25 Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an niedrigmolekulare Polyalkohole (Reste R⁷ in Formel IV a und IV b), z.B. Pentaerythrit, Glycerin und Zucker bzw. Zuckeralkohole, wie Saccharose, D-Sorbit und D-Mannit, Disaccharide, Ethylenoxid und gewünschtenfalls Propylenoxid und/oder Butylenoxide oder auch Polyglycerin anlagert.

25 Dabei können Polymerisate gebildet werden, bei denen mindestens eine, bevorzugt eine bis acht, besonders bevorzugt eine bis fünf der in dem Polyalkoholmolekül vorhandenen Hydroxylgruppen in Form einer Etherbindung mit dem Polyetherrest gemäß Formel IVa bzw. IVb verknüpft sein können.

30 Vierarmige Polymerisate können erhalten werden, indem man die Alkylenoxide an Diamine, vorzugsweise Ethylenimamin, anlagert.

35 Weitere verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man Alkylenoxide mit höherwertigen Aminen, z.B. Triaminen, oder insbesondere Polyethyleniminen umsetzt. Hierfür geeignete Polyethylenimine haben in der Regel mittlere Molekulargewichte M_n von 300 bis 20000 g, bevorzugt 500 bis 10000 g und besonders bevorzugt 500 bis 5000 g. Das Gewichts-

verhältnis von Alkylenoxid zu Polyethylenimin beträgt üblicherweise im Bereich von 100:1 bis 0,1:1, vorzugsweise im Bereich von 20:1 bis 0,5:1.

Es ist auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen C₁-C₁₂-, bevorzugt C₁-

5 C₆-Dicarbonsäuren oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Terephthalsäure, mit mittleren Molekulargewichten M_n von 1500 bis 25000 g/mol als polymere Ppropfgrundlage A zu verwenden.

Es ist weiterhin möglich, anstatt IV a und IV b durch Phosgenierung hergestellte Polycarbonate

10 von Polyalkylenoxiden oder auch Polyurethane von Polyalkylenoxiden und aliphatischen C₁-C₁₂-, bevorzugt C₁-C₆-Diisocyanaten oder aromatischen Diisocyanaten, z.B. Hexamethylendiisocyanat oder Phenylendiisocyanat, als polymere Ppropfgrundlage A zu verwenden.

15 Diese Polyester, Polycarbonate oder Polyurethane können bis zu 500, bevorzugt bis zu 100

Polyalkylenoxideinheiten enthalten, wobei die Polyalkylenoxideinheiten sowohl aus Homopolymerisaten als auch aus Copolymerisaten unterschiedlicher Alkylenoxide bestehen können.

Besonders bevorzugt werden Homo- und Copolymerisate von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid als polymere Ppropfgrundlage A für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet, die ein-

20 seitig oder beidseitig endgruppenverschlossen sein können.

Ein Effekt von Polypropylenoxid und copolymeren Alkylenoxiden mit hohem Propylenoxidanteil liegt darin, dass die Ppropfung leicht erfolgt.

25 Ein Effekt von Polyethylenoxid und copolymeren Alkylenoxiden mit hohem Ethylenoxidanteil besteht darin, dass bei erfolgter Ppropfung und gleicher Ppropfdichte wie bei Polypropylenoxid das Gewichtsverhältnis von Seitenkette zu polymere Ppropfgrundlage größer ist.

30 Die K-Werte der Ppropfpolymerisate betragen üblicherweise 10 bis 150, bevorzugt 10 bis 80 und besonders bevorzugt 15 bis 60 (bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in Wasser bzw. wässrigen Natriumchloridlösungen bei 25°C und Polymerkonzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich bei 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% liegen). Der jeweils gewünschte K-Wert lässt sich durch die Zusammensetzung der Einsatzstoffe einstellen. Bei 100% theoretischem Ppropfgrad wird das Molekulargewicht der Produkte gegeben durch

35 Molekulargewicht der Ppropfbasis und dem Anteil der Comonomere, die als Seitenketten abregieren. Je mehr Moleküle man als Ppropfbasis einsetzt, desto mehr Endmoleküle hat man und umgekehrt. Die Seitenkettendichte ist durch die Startermenge und die Reaktionsbedingungen einstellbar.

Bei einem weiteren Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Ppropfpolymerate werden die Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls weitere Comonomere in B3 Gegenwart der polymeren Ppropfgrundlage A radikalisch polymerisiert.

5

Die Polymerisation kann beispielsweise im Sinne einer Lösungspolymerisation, Polymerisation in Substanz, Emulsionspolymerisation, umgekehrten Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrten Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation geführt werden. Bevorzugt sind die Polymerisation in Substanz und vor allem die Lösungspolymerisation, die insbesondere in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird.

10

Bei der Polymerisation in Substanz kann man so vorgehen, dass man die Monomere B1 und B2 in der polymeren Ppropfgrundlage A löst, die Mischung auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und nach Zugabe eines Radikalstarters auspolymerisiert. Die Polymerisation kann auch halb-kontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z.B. 10 Gew.-%, der Mischung aus polymerer Ppropfgrundlage A, Monomer B1 und B2 und Radikalstarter vorlegt und auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Man kann jedoch auch die polymere Ppropfgrundlage A in einem Reaktor vorlegen und auf Polymerisationstemperatur erhitzten und Monomer B1 und B2 (getrennt oder als Mischung) und den Radikalstarter entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügen und polymerisieren.

20

Die oben beschriebene Ppropfpolymerisation kann in einem oder mehreren Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische und cycloaliphatische einwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol, mehrwertige Alkohole, z.B. Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol, und Glycerin, Alkylether mehrwertiger Alkohole, z.B. Methyl- und Ethylether der genannten zweiwertigen Alkohole, sowie Etheralkohole, wie Diethylenglykol und Triethylenglykol, sowie cyclische Ether, wie Dioxan.

30

Bevorzugt wird die Ppropfpolymerisation in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Hierbei sind A, B1 und B2 und gegebenenfalls weitere Comonomere B3 in Abhängigkeit von der verwendeten Wassermenge mehr oder weniger gut gelöst. Das Wasser kann - teilweise oder ganz - auch im Laufe der Polymerisation zugegeben werden. Selbstverständlich können auch Mischungen von Wasser und den oben genannten organischen Lösungsmitteln zum Einsatz kommen.

35

Üblicherweise verwendet man 5 bis 250 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 150 Gew.-%, organisches Lösungsmittel, Wasser oder Gemisch aus Wasser und organischem Lösungsmittel, bezogen auf das Ppropfpolymerisat.

Bei der Polymerisation in Wasser werden in der Regel 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis

5 50 Gew.-% Lösungen bzw. Dispersionen der erfundungsgemäßen Ppropfpolymerate erhalten, die mit Hilfe verschiedener Trocknungsverfahren, z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Sprühtrocknung, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung, in Pulverform überführt werden können. Durch Eintragen in Wasser kann dann zum gewünschten Zeitpunkt leicht wieder eine wässrige Lösung bzw. Dispersion hergestellt werden.

10

Als Radikalstarter eignen sich vor allem Peroxoverbindungen, Azoverbindungen, Redoxinitiatorsysteme und reduzierende Verbindungen. Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Radikalstartern verwenden.

15

Beispiele für geeignete Radikalstarter sind im einzelnen: Alkalimetallperoxodisulfate, z.B. Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylpermeodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat; Azobisisobutyronitril, Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril); Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin und Kombinationen der vorgenannten Verbindungen mit Wasserstoffperoxid; Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/ $Na_2S_2O_8$, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit und tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat.

25

Bevorzugte Radikalstarter sind z.B. tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylpermeodecanoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azobis(2-methylpropion-amidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat, denen Redoxmetallsalze, z.B. Eisensalze, in geringen Mengen zugesetzt werden können.

Üblicherweise werden, bezogen auf die Monomere B1 und B2, 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, Radikalstarter eingesetzt.

35

Gewünschtenfalls können auch Polymerisationsregler zum Einsatz kommen. Geeignet sind die dem Fachmann bekannten Verbindungen, z.B. Schwefelverbindungen, wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure und Dodecylmercaptan, aber auch andere Reglertypen wie z.B. Bisulfit und Hypophosphit. Wenn Polymerisationsregler verwendet werden, beträgt ihre

16

Einsatzmenge in der Regel 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf Monomere B1 und B2.

5 Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei 30 bis 200°C, bevorzugt bei 50 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 75 bis 110°C.

Die Polymerisation wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter verminderter oder erhöhtem Druck, z.B. bei 0,5 oder 5 bar, ablaufen.

10 Erfindungsgemäß lassen sich die oben beschriebenen Copolymerisate beispielsweise als Abziehmittel verwenden. Erfindungsgemäß lassen sich die oben beschriebenen Copolymerisate als Egalisiermittel verwenden.

15 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man erfindungsgemäß mindestens ein Ppropfpolymerisat als Hilfsmittel für die Textilfärberei, das als Ppropfgrundlage ein Copolymer aufweist, das Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält und optional weitere Comonomere B3, wobei die Monomere B1, B2 und B3 wie oben stehend definiert sind.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Hilfsmittel für die Textilfärberei, beispielsweise Abziehmittel und Egalisiermittel, enthaltend die oben beschriebenen Copolymerisate.

25 Die erfindungsgemäßen Hilfsmittel für die Textilfärberei, beispielsweise Abziehmittel und Egalisiermittel, enthalten besonders bevorzugt mindestens ein Ppropfpolymerisat, welches aufgebaut ist aus

30 einer polymeren Ppropfgrundlage A, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und polymeren Seitenketten B, gebildet aus Copolymeren von mindestens zwei monoethylenisch ungesättigten Monomeren B1 und B2, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, und optional weiteren Comonomeren B3.

35 Bevorzugt ist der Anteil der Seitenketten B in den erfindungsgemäßen Hilfsmitteln für die Textilfärberei, beispielsweise in den erfindungsgemäßen Abziehmitteln und Egalisiermitteln, größer als 35 Gew.-%.

Bevorzugte erfindungsgemäße Hilfsmittel für die Textilfärberei enthalten zusätzlich zu den oben beschriebenen Copolymerisaten und insbesondere den oben beschriebenen Ppropfpolymerisaten noch weitere Komponenten, beispielsweise Phosphorverbindungen, Komplexbildner und

ionische oder nicht-ionische Tenside, wobei besonders geeignete Phosphorverbindungen beispielsweise Phosphonsäureverbindungen sind, beispielsweise Hydroxymethylidendiphosphonsäure. Geeignete Komplexbildner sind Aminocarbonsäurederivate und deren Alkalosalze, beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Ethylenediamintetraessigsäure sowie die entsprechenden Di- und

5 Trinatriumsalze sowie das Tetranatriumsalz von Ethylenediamintetraessigsäure. Geeignete nicht-ionische Tenside sind beispielsweise Ethoxylierungsprodukte von langkettigen Alkoholen. Bevorzugte Alkohole stammen beispielsweise aus der Reihe der 1-Alkanole mit 8 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 8 bis 18 C-Atomen, oder der Reihe der 2-Alkanole mit 8 bis 30, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen. Der Ethoxylierungsgrad beträgt 4 bis 30, vorzugsweise 6 bis 15.

10 Weiterhin bevorzugt sind Alkoxylierungsprodukte der oben genannten Alkanole, mit einem mittleren Alkoxylierungsgrad von 8 bis 30, bevorzugt 8 bis 18, wobei mindestens 1 mol Propylenoxid eingesetzt wurde. Beispielhaft seien solche Alkoxylierungsprodukte genannt, die durch Umsetzung von Alkanolen zunächst mit Propylenoxid und anschließend Ethylenoxid erhalten werden.

15 Geeignete ionische Tenside basieren beispielsweise auf Mono- oder Diestern der Sulfobernsteinsäure. Geeignete Alkohole zur Herstellung der Ester sind verzweigte oder unverzweigte Alkohole mit einer Kettenlänge von 2 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 18 C-Atomen.

20 Die erfindungsgemäßen Hilfsmittel für die Textilfärberei kann man als Pulver einsetzen. Man kann sie aber auch als wässrige Formulierung einsetzen, wobei der Wasseranteil im Bereich von 5 bis 95, bevorzugt 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten, liegen kann. Bevorzugt ist der Einsatz als flüssige Formulierung, deren Dosierung beispielsweise mittels einer automatischen Dosieranlage geschehen kann.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Egalisieren von Fehlfärbungen oder unegalalen Färbungen bei textilen Materialien, im Folgenden auch als erfindungsgemäßes Egalisierverfahren bezeichnet, dadurch gekennzeichnet, dass man als Egalisiermittel mindestens ein Copolymerisat einsetzt, welches mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.

30 35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich das erfindungsgemäße Egalisierverfahren auf die Beseitigung von Fehlfärbungen oder unegale Färbungen durch Küpen-, Direkt-, Reaktiv- oder Schwefelfarbstoffe.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Egalisierverfahrens setzt man die oben beschriebenen Ppropfpolymerisate ein.

Das erfindungsgemäße Egalisierverfahren kann man unter ansonsten bekannten Bedingungen

5 durchführen.

Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Egalisierverfahren in wässriger Flotte durch, wobei das Flottenverhältnis im Bereich von 1 : 100 bis 1 : 5, bevorzugt im Bereich von 1:25 bis 1:5 liegen kann.

10

Die Konzentration der erfindungsgemäßen Egalisiermittel, bezogen auf den Gehalt an oben beschriebenem Copolymerisat, liegt im Bereich von 0,01 bis 10 g/l Flotte, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 1 g/l und insbesondere bis 1 g/l Flotte.

15

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man der Flotte ein oder mehrere Dispergiermittel zu. Beispiele für geeignete Dispergiermittel sind Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, die sich beispielsweise durch Sulfonierung von Naphthalin mit Oleum, partielle oder vollständige Neutralisation mit beispielsweise wässriger Alkalilauge und Umsetzung mit Formaldehyd darstellen lassen. Andere geeignete Dispergiermittel sind beispielsweise in US 4,218,218 beschrieben. Im Allgemeinen sind Mengen von 0,1 bis 5 g Dispergiermittel/l Flotte, bevorzugt 1 bis 2 g/l geeignet.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man der Flotte ein oder mehrere Reduktionsmittel zu, beispielsweise Natriumdithionit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Im Allgemeinen sind Mengen von

25 0,1 bis 10 g Reduktionsmittel/l Flotte, insbesondere 1 bis 6 g/l geeignet.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man der Flotte Schutzkolloide zu, beispielsweise Schutzkolloide auf der Basis von auf der Basis von partiell oder vollständig neutralisierten Polyacrylsäuren. Geeignete Polyacrylsäuren weisen ein mittleres Molekulargewicht

30 M_w von beispielsweise 1000 bis 200000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 100000 g/mol und insbesondere 3000 bis 70000 g/mol auf. Ganz besonders bevorzugt sind die vollständig neutralisierten Polyacrylsäuren. Im Allgemeinen sind Mengen von 0,1 bis 5 g Schutzkolloid/l Flotte, insbesondere 1 bis 2 g/l geeignet.

35 Das erfindungsgemäße Egalisierverfahren wird üblicherweise bei einem pH-Wert von 9 bis 13 durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Egalisierverfahren wird üblicherweise bei einer Temperatur oberhalb Zimmertemperatur durchgeführt. Besonders geeignet sind Temperaturen im Bereich von 50°C bis Kochtemperatur, bevorzugt bei mindestens 60°C.

5 Die Dauer des erfindungsgemäßen Egalisierverfahrens beträgt üblicherweise mindestens 5 Minuten bis 2 Stunden, bevorzugt 30 bis 90 Minuten.

10 Im Anschluss an die Behandlung mit den erfindungsgemäßen Egalisiermitteln kann man noch spülen, waschen und/oder trocknen. Außerdem ist es sinnvoll, mit Säuren, insbesondere mit schwerflüchtigen Säuren wie beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Weinsäure oder Citronensäure, zu neutralisieren.

15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Abziehen von Fehlfärbungen von textilen Materialien, im Folgenden auch als erfindungsgemäßes Abziehverfahren bezeichnet, dadurch gekennzeichnet, dass man als Abziehmittel mindestens ein Copolymerisat einsetzt, welches mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich das erfindungsgemäße Abziehverfahren auf die Beseitigung von Fehlfärbungen durch Küpen-, Direkt-, Reaktiv- oder Schwefelfarbstoffe.

25 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Abziehverfahrens setzt man die oben beschriebenen Ppropfpolymerisate ein.

Das erfindungsgemäße Abziehverfahren kann man unter ansonsten bekannten Bedingungen durchführen.

30 Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Abziehverfahren in wässriger Flotte durch, wobei das Flottenverhältnis im Bereich von 1 : 100 bis 1 : 5, bevorzugt im Bereich von 1:25 bis 1:5 liegen kann.

35 Die Konzentration der erfindungsgemäßen Abziehmittel, bezogen auf den Gehalt an erfindungsgemäß eingesetztem Copolymerisat, liegt im Bereich von 0,5 bis 10 g/l Flotte, insbesondere im Bereich von 2 bis 4 g/l Flotte.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man der Flotte ein oder mehrere Dispergiermittel zu. Beispiele für geeignete Dispergiermittel sind Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, die sich beispielsweise durch Sulfonierung von Naphthalin mit Oleum, partielle oder vollständige Neutralisation mit beispielsweise wässriger Alkalilauge und Umsetzung mit Formaldehyd darstellen lassen. Andere geeignete Dispergiermittel sind beispielsweise in US 4,218,218 beschrieben. Im Allgemeinen sind Mengen von 0,1 bis 5 g Dispergiermittel/l Flotte, bevorzugt 1 bis 2 g/l geeignet.

5

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man der Flotte ein oder mehrere Reduktionsmittel zu, beispielsweise Natriumdithionit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Im Allgemeinen sind Mengen von 0,1 bis 10 g Reduktionsmittel/l Flotte, insbesondere 1 bis 6 g/l geeignet.

10

15

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man der Flotte Schutzkolloide zu, beispielsweise Schutzkolloide auf der Basis von auf der Basis von partiell oder vollständig neutralisierten Polyacrylsäuren. Geeignete Polyacrylsäuren weisen ein mittleres Molekulargewicht M_w von beispielsweise 1000 bis 200000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 100000 g/mol und insbesondere 3000 bis 70000 g/mol auf. Ganz besonders bevorzugt sind die vollständig neutralisierten Polyacrylsäuren. Im Allgemeinen sind Mengen von 0,1 bis 5 g Schutzkolloid/l Flotte, insbesondere 1 bis 2 g/l geeignet. Im Allgemeinen sind Mengen von 0,1 bis 5 g Schutzkolloid/l Flotte, insbesondere 1 bis 2 g/l geeignet.

20

25

Das erfindungsgemäße Abziehverfahren wird üblicherweise bei einem pH-Wert von 9 bis 13 durchgeführt.

30

Die Dauer des erfindungsgemäßen Abziehverfahrens beträgt üblicherweise mindestens 5 Minuten bis 2 Stunden, bevorzugt 30 bis 90 Minuten.

35

Im Anschluss an die Behandlung mit den erfindungsgemäßen Abziehmitteln kann man spülen, waschen und/oder trocknen. Außerdem ist es sinnvoll, mit Säuren, insbesondere mit schwerflüchtigen Säuren wie beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Weinsäure oder Citronensäure, zu neutralisieren.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Beispiele

1. Synthese von erfindungsgemäß verwendeten Ppropfpolymerisaten

5 1.1. Synthese von Ppropfpolymerisat 1

In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler, Rühr- und Dosievorrichtung wurden 10 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 600 g/mol (Pluriol ®E, BASF Aktiengesellschaft) und 56,2 g Wasser unter Stickstoffzufuhr auf ca. 85°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurde eine Mischung von 27,5 g N-Vinylpyrrolidon und 12,5 g N-Vinylimidazol 10 kontinuierlich innerhalb von 3 1/4 Stunden zugegeben. Gleichzeitig mit dieser Mischung wurden kontinuierlich innerhalb von 3 1/4 Stunden 0,8 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V50®, Fa. Wako Chemicals) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde auf 60°C abgekühlt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden 0,3 g tert.-Butylhydroperoxid in 1,72 ml Wasser zugegeben. Anschließend wurden 0,2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in 6,26 ml Wasser zugefügt. Es wurde eine klare, leicht gelbe Polymerlösung erhalten. Der Feststoffanteil betrug 42 Gew.-%.

15

Der K-Wert wurde nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie Bd. 13, S. 58-64 und 71-74 bei 25°C in 3 Gew.-% wässriger NaCl-Lösung bestimmt und betrug 40.

20 2. Anwendungstechnische Prüfung

2.1. Anwendungstechnische Prüfung auf die Verwendung als Egalisiermittel

Prozentuale Mengenangaben sind auf das Warenge wicht des Textils bezogen. Mengenangaben, die nicht in Prozenten angegeben sind, sind auf das Flottenvolumen zu beziehen.

25 Erfindungsgemäßes Beispiel 2.1.1:

Eine Flotte bestehend aus 0,3 Gew.-% Indanthren Goldorange G Colliosol, 0,5 Gew.-% Indanthren Dunkelblau BOA Colliosol, 12 ml Natronlauge 38°BE, 0,5 g/l Ppropfpolymerisat 1, 5 g/l

30 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, aufgefüllt auf 1 l Flottenvolumen, wurden 10 min bei 60°C ohne Textil verküpft.

25 g gebleichtes Baumwollnessel (Probe 1) wurden auf ein gelochtes Metallkörbchen gewickelt und in einem luftdicht verschließbaren Edelstahlzylinder von 15 cm Durchmesser und 30 cm Höhe, der als Färbegefäß diente, über einen Zeitraum von 3 min 40 s bei 60°C gefärbt. An-

35 schließend wurde das Färbegefäß geöffnet und nach insgesamt 4 min Färbezeit weitere 25 g gebleichtes Baumwollnessel (Probe 2) auf ein gelochtes Metallkörbchen gewickelt in das Färbegefäß gegeben. Das Färbegefäß wurde wieder verschlossen und weitere 45 min bei 60°C ge-

färbt. Anschließend wurde das gefärbte Baumwollnessel entnommen und dreimal durch Eintauen in 1 l kaltes Wasser gespült.

5 Anschließend wurde das gefärbte Baumwollnessel (Proben 1 und 2) in 1 l Flotte enthaltend 2 ml/l 50 Gew.-% Wasserstoffperoxidlösung 5 min bei 55°C oxidiert. Anschließend erfolgte für 5 min ein Spülen bei Raumtemperatur mit Wasser im Überlauf.

10 Anschließend wurden die Proben 1 und 2 15 min lang bei 98°C in einem Seifbad gereinigt. Das Seifbad war wie folgt zusammengesetzt: Flüssigkeitsvolumen 1 l, enthaltend 1 g/l 90 Gew.-% wässriges $C_{13}H_{27}-(OCH_2CH_2)_4-OH$ und 0,5 g/l Na_2CO_3 . Anschließend wurde die Probe nochmals 1 min bei 55°C gespült. Zum Schluss wurden die Proben 1 und 2 geschleudert und getrocknet. Man erhielt auf diesem Wege egalisierte Proben 1 und 2.

15 Um die Wirksamkeit von Ppropfpolymerisat 1 als Egalisiermittel zu beurteilen, wurde die Farbtiefe von Probe 1 und Probe 2 farbmetrisch verglichen.

20 Zur Auswertung wurde von Probe 1 als Referenz und anschließend von dem gebleichten Baumwollnessel das Remissionsspektrum mit einem Spektrometer (X-rite CA22) aufgenommen. Für beide wurden die K/S-Werte nach Kubelka-Munk berechnet. Anschließend wurden die K/S-Werte des gebleichten Baumwollnessels von dem der Probe 1 abgezogen, um den reinen Farbstoffanteil des K/S-Werts der Probe 1 zu erhalten.

Analog wurde mit Probe 2 vorgegangen. Man erhielt den reinen Farbstoffanteil des K/S-Werts von Probe 2.

25 Die erhaltenen reinen Farbstoffanteile der K/S-Werte wurden dann im Bereich des Maximums der wellenlängenabhängigen Darstellung der K/S-Werte von Probe 2 ins Verhältnis gesetzt. Hierbei wurde der K/S-Wert von Probe 1 gleich 100% gesetzt. Je höher der K/S-Wert von Probe 2 im Vergleich zum K/S-Wert von Probe 1 war, desto besser wurde der Egalisiereffekt bewertet.

30 Bei sehr gutem Egalisierverhalten der zu überprüfenden Egalisiermittel sollten Probe 1 und Probe 2 identische Farbtiefe aufweisen.

Vergleichsbeispiel V 2.1.2

35 Beispiel 2.1.1 wurde wiederholt, aber Ppropfpolymerisat 1 wurde ersetzt durch Polyvinylpyrrolidon 1 mit einem Molekulargewicht M_w von 45.000 g/mol und einem K-Wert nach Fikentscher von 31, bestimmt in 1 Gew.-% wässriger Lösung.

Tabelle 1 Farbmétrische Werte der anwendungstechnischen Untersuchungen von Egalisiermitteln

Beispiel Nr.	Eingesetztes Egalisiermittel	Farbtiefe	
		Probe 1	Probe 2
2.1.1	0,5 g/l Ppropfpolymerisat 1	100 %	85 %
V 2.1.2	0,5 g/l Polyvinylpyrrolidon 1	100 %	65 %

5 2.2. Anwendungstechnische Prüfung auf die Verwendung als Abziehmittel

Für die anwendungstechnische Prüfung auf die Verwendung als Abziehmittel wurde eine Vorfärbung mit einem Küpenfarbstoff verwendet. Prozentangaben sind auf das Warenge wicht des gebleichten Textils bezogen. Alle anderen Mengenangaben sind auf das Flottenvolumen bezogen.

Beispiel 2.2.1: Erfindungsgemäße Verwendung von Ppropfpolymerisat 1 als Abziehmittel
Nach folgender Vorschrift wurde eine Vorfärbung durchgeführt:

15 In einem luftdicht verschließbaren Edelstahlzylinder von 15 cm Durchmesser und 30 cm Höhe, der als Färbegefäß diente, wurden 1 Gew.-% Vat Orange 2, 0,5 g/l eines Kondensats aus 1 Äquivalent Adipinsäure und je 0,5 Äquivalenten N3-Amin: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$; N4-Amin: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$, 12 ml Natronlauge 38°Be und 5 g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (als 88 Gew.-% Pulver) gemischt, mit Wasser auf 1 l aufgefüllt und 50 g gebleichtes Baumwollnessel hinzugefügt. Das Färbegefäß wurde verschlossen. Zur Färbung wurde dann innerhalb von 10 min von Raumtemperatur auf 60°C aufgeheizt und diese Temperatur für 45 min gehalten. Anschließend wurde das vorgefärbte Baumwollnessel entnommen und dreimal mit 1 Liter Wasser von Zimmertemperatur gespült.

20 Anschließend wurde das vorgefärbte Baumwollnessel 5 min bei 55°C in 1 l Flotte, enthaltend 2 ml/l 50 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung oxidiert, 1 min bei Raumtemperatur im Überlauf gespült und anschließend geschleudert und getrocknet.

25 Zum Abziehen wurde eine blinde Färbeflotte, d.h. eine Färbeflotte ohne Farbmittel, hergestellt, welche 12 ml/l Natronlauge 38°Be, 6 g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und 2 g/l Ppropfpolymerisat 1 enthielt. Zum Abziehen wurden 50 g des oben beschriebenen vorgefärbten Baumwollnessels in die blinde Färbeflotte gegeben, innerhalb von 20 min auf 80°C aufgeheizt und danach 45 min bei 80°C behandelt. Anschließend wurde innerhalb von 10 min auf 60°C abgekühlt und das so vorbehan-

delte Baumwollnessel bei dieser Temperatur entnommen. Es wurde wiederum 3 mal in ca. 1 l kaltem Wasser gespült und anschließend mit 1 l Flotte enthaltend 2 ml/l 50 Gew.-%iger Wasserstoffperoxidlösung bei 55°C 5 min oxidiert.

- 5 Im Anschluss hieran wurde 1 min im Überlauf gespült und anschließend 15 min bei 98°C geseift in einer Flotte enthaltend 1 g/l 90 Gew.-% wässriges $C_{13}H_{27}-(OCH_2CH_2)_4-OH$ und 0,5 g/l Na_2CO_3 . Zum Schluss wurde nochmals 1 min bei 55°C im Überlauf mit Wasser gespült und anschließend geschleudert und getrocknet. Man erhielt behandeltes Baumwollnessel.
- 10 Zur Auswertung wurde von dem vorgefärbten Baumwollnessel als Referenz und anschließend von dem gebleichten Baumwollnessel das Remissionsspektrum mit einem Spektrometer (X-rite CA22) aufgenommen. Für beide wurden die K/S-Werte nach Kubelka-Munk berechnet. Anschließend wurden die K/S-Werte des gebleichten Baumwollnessels von dem des vorgefärbten Baumwollnessels abgezogen, um den reinen Farbstoffanteil des K/S-Werts des vorgefärbten Baumwollnessels zu erhalten.

Analog wurde mit der nachgereinigten Probe vorgegangen. Man erhielt den reinen Farbstoffanteil des K/S-Werts des behandelten Baumwollnessels.

- 20 Die erhaltenen reinen Farbstoffanteile der K/S-Werte wurden dann im Bereich des Maximums der wellenlängenabhängigen Darstellung der K/S-Werte des vorgefärbten Baumwollnessels ins Verhältnis gesetzt. Hierbei wurde der K/S-Wert des vorgefärbten Baumwollnessels gleich 100% gesetzt. Je höher der K/S-Wert des behandelten Baumwollnessels im Vergleich zum K/S-Wert des vorgefärbten Baumwollnessels war, desto schlechter wurde das Abziehergebnis bewertet.

- 25 Bei sehr gutem Abziehergebnis sollte die Probe eine Farbtiefe vergleichbar der verwendeten Baumwollware aufweisen bzw. keine Färbung mehr nachweisbar sein. Die Werte für das Abziehergebnis sind in % Farbtiefe von dem vorgefärbten Baumwollnessel angegeben.

- 30 Vergleichsbeispiel V 2.2.2

Beispiel 2.2.1 wurde wiederholt, aber Ppropfpolymerisat 1 wurde ersetzt durch Polyvinylpyrrolidon 1 mit einem Molekulargewicht M_w von 45.000 g/mol und einem K-Wert nach Fikentscher von 31, bestimmt in 1 Gew.-% wässriger Lösung.

Tabelle 2: Versuche mit Abziehmitteln

Beispiel Nr.	Abziehmittel	Farbtiefe	
		vorgefärbtes Baumwollnessel	behandeltes Baumwollnessel
2.2.1	Ppropfpolymerisat 1	100 %	2,3 %
V 2.2.2	Polyvinylpyrrolidon 1	100 %	15,6 %

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymerisaten, die mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthalten, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen 5 stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, als Hilfsmittel für die Textilfärberei.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hilfsmittel für die Textilfärberei gewählt werden aus der Gruppe der Abziehmittel und der Gruppe der Egalisiermittel.
- 10 3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Copolymerisat um ein Ppropfpolymerisat handelt.
- 15 4. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Ppropfpolymerisat aufgebaut ist aus einer polymeren Ppropfgrundlage A, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und
- 20 polymeren Seitenketten B, gebildet aus Copolymeren von mindestens zwei monoethylenisch ungesättigten Monomeren B1 und B2, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, und optional weiteren Comonomeren B3.
- 25 5. Verwendung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Seitenketten B am Ppropfpolymerisat größer ist als 35 Gew.-%.
- 30 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der polymeren Ppropfgrundlage A um einen Polyether handelt.
7. Hilfsmittel für die Textilfärberei nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Abziehmittel, enthaltend mindestens ein Copolymerisat, welches mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.
- 35 9. Abziehmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Copolymerisat um ein Ppropfpolymerisat handelt.

10. Verfahren zum Abziehen von Fehlfärbungen von textilen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass man als Abziehmittel mindestens ein Copolymerisat einsetzt, welches mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.

5

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Copolymerisat um ein Ppropfpolymerisat handelt.

10

12. Egalisiermittel enthaltend mindestens ein Copolymerisat, welches mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.

15

13. Egalisiermittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Copolymerisat um ein Ppropfpolymerisat handelt.

20

14. Verfahren zum Egalisieren von Färbungen von textilen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass man als Egalisiermittel mindestens ein Copolymerisat einsetzt, welches mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Copolymerisat um ein Ppropfpolymerisat handelt.

Verwendung von Copolymerisaten als Hilfsmittel für die Textilfärberei

Zusammenfassung

5 Verwendung von Copolymerisaten, die mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthalten, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, als Hilfsmittel für die Textilfärberei.